

03,12

Полиморфное превращение в нанокристаллическом сульфиде серебра

© С.И. Садовников¹, А.В. Чукин², А.А. Ремпель^{1,2}, А.И. Гусев¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 23 июня 2015 г.)

Впервые методами высокотемпературной рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии выполнено *in situ* исследование фазового превращения акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ —аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в нанокристаллическом сульфиде серебра. Образование аргентита подтверждено с помощью дифференциального термического анализа. Превращение акантит—аргентит происходит при температуре $\sim 449\text{--}450\text{ K}$, энтальпия фазового превращения равна $\sim 3.7\text{--}3.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Оценены коэффициенты термического расширения акантита и аргентита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00025) в ИХТТ УрО РАН.

1. Введение

Получение веществ и материалов в нанокристаллическом состоянии — одно из основных направлений современного неорганического материаловедения. Особый интерес представляют нанокристаллические полупроводниковые сульфиды, включая сульфид серебра, которые обладают уникальными оптическими свойствами.

Сульфид серебра Ag_2S как полупроводниковое соединение вызывает большой интерес благодаря таким присущим ему свойствам, как узкая запрещенная зона, высокая химическая стабильность и простота приготовления. Полупроводниковые нанокристаллы, квантовые точки, наноструктурированные пленки сульфида серебра нашли применение в оптоэлектронике, сенсорной технике и энергетике. Например, тонкие пленки сульфида серебра используются в фотогальванических элементах и фотохимических ячейках [1–3], в ИК-детекторах [4], преобразователях солнечной энергии [5,6]. Применение сульфида серебра в ИК-технике и преобразователях солнечной энергии в электроэнергию сталкивается с наличием в Ag_2S фазового превращения акантит—аргентит, происходящего при достаточно низкой температуре, однако характеристики такого превращения в нанокристаллическом сульфиде серебра неизвестны.

Согласно имеющимся ограниченным сведениям, крупнокристаллический сульфид серебра Ag_2S имеет три полиморфные модификации [7]. Низкотемпературная моноклинная фаза $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит) существует при температуре $< 450\text{ K}$. Аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет объемно центрированную (ОЦК) решетку и существует в температурном интервале $452\text{--}859\text{ K}$. Высокотемпературная гранецентрированная кубическая (ГЦК) фаза $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ стабильна при температуре от $\sim 860\text{ K}$ до температуры плавления.

Акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$ ($P12_1/c1$)) структуру [8]. Эту структуру можно описать также в пространственной группе $P2_1/n$ [9]. Преимуществом элементарной ячейки с пространственной группой $P2_1/c$ является более удобное описание превращения $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ — $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ [8].

В кубических фазах $\beta\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$ и $\gamma\text{-Ag}_{2\pm\delta}\text{S}$ может наблюдаться небольшой дефицит или избыток серебра ($\delta \cong 0.002$). Однако по данным [10] высокотемпературная ГЦК-фаза $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет нестехиометрический состав $\text{Ag}_{1.7}\text{S}$ с большим дефицитом ($\delta \cong 0.3$) серебра. Моноклинная фаза $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ традиционно считается стехиометрической, хотя есть разовые свидетельства ее нестехиометрии. Согласно [11], атомное отношение Ag и S в наночастицах моноклинного сульфида серебра равно 1.7 и даже 1.1 для наночастиц размером ~ 10 и $\sim 6\text{ nm}$ соответственно. Другими словами, эти наночастицы имели состав от $\text{Ag}_{1.7}\text{S}$ до $\text{Ag}_{1.1}\text{S}$.

Кристаллическая структура крупнокристаллического порошка сульфида серебра, синтезированного химическим осаждением, была недавно определена в работе [12]. Согласно [12], крупнокристаллический порошок сульфида серебра со средним размером частиц $\sim 500\text{ nm}$ и более имеет моноклинную (пр. гр. № 14 — $P2_1/c$ ($P12_1/c1$)) структуру типа акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ и является стехиометрическим. Тщательное исследование нанокристаллического сульфида серебра позволило обнаружить, что он имеет такую же моноклинную (пр. гр. $P2_1/c$) структуру типа акантита, но является нестехиометрическим и имеет состав $\sim \text{Ag}_{1.93}\text{S}$ [13].

Элементарная ячейка аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ имеет кубическую (пр. гр. № 229 — $Im\bar{3}m(O_h^9)$) структуру и включает две формульные единицы Ag_2S . Два атома S занимают кристаллографические позиции $2(a)$ и образуют

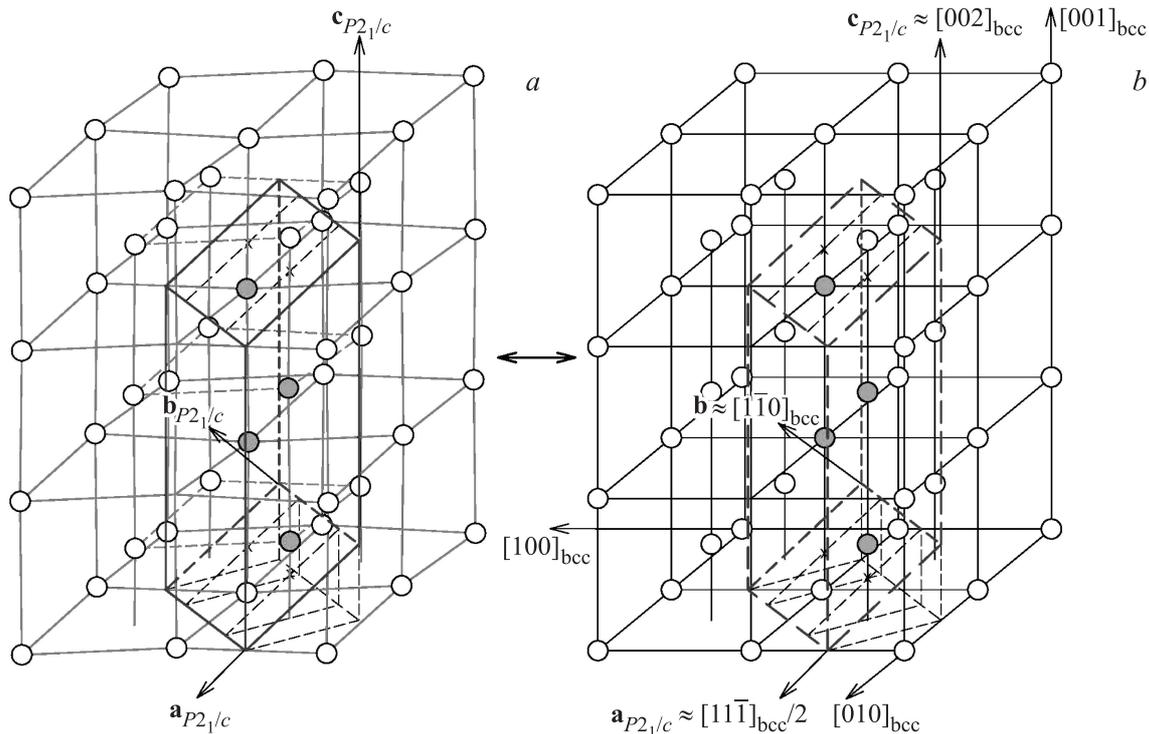


Рис. 1. Моноклинно искаженная подрешетка атомов серы в акантите $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (a) и ОЦК-подрешетка атомов S в аргентите $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (b). Для обеих подрешеток показаны контуры моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) элементарной ячейки. Видно, что в решетке акантита атомы S смещены из положений идеальной ОЦК-подрешетки аргентита. Светлые и темные кружки — атомы S, расположенные вне и внутри моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) элементарной ячейки акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ соответственно; атомы Ag не показаны.

ОЦК-подрешетку. По данным нейтронографического исследования [14] четыре атома Ag статистически распределены по 18 позициям $6(b)$ и $12(d)$. При температуре 459 K в элементарной ячейке на этих позициях находится 0.81 и 3.19 атомов Ag. При температуре 533 и 598 K все четыре атома серебра статистически распределены только на позициях $12(d)$. Однако по высокотемпературным рентгенодифракционным данным [10] четыре атома Ag статистически распределены по 54 позициям $6(b)$ и $48(j)$ с вероятностями заполнения ~ 0.097 и ~ 0.0715 соответственно.

В равновесных условиях при нагреве моноклинного акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ выше температуры 450 K происходит полиморфный фазовый переход с образованием кубического аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. В результате превращения моноклинно искаженная подрешетка атомов S переходит в ОЦК-подрешетку. Что касается атомов серебра, в моноклинной структуре акантита сконцентрированных на ее позициях с вероятностью, равной единице, то в аргентите они статически размещены на позициях $6(b)$ и $12(d)$ (или $6(b)$ и $48(j)$). На рис. 1, a с учетом найденных в [12] координат атомов серы в моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) фазе $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ показаны моноклинно искаженная ОЦК-подрешетка атомов S и положение в ней элементарной ячейки акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. На рис. 1, b изображено размещение ато-

мов S в ОЦК-подрешетке аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, штриховыми линиями показан контур моноклинной элементарной ячейки акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Видно, что оси элементарной ячейки моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ можно представить как комбинации осей a_{bcc} , b_{bcc} и c_{bcc} элементарной ячейки ОЦК-аргентита: $a_{P2_1/c} \approx (a_{\text{bcc}} + b_{\text{bcc}} - c_{\text{bcc}})/2$, $b_{P2_1/c} \approx (a_{\text{bcc}} - b_{\text{bcc}})$ и $c_{P2_1/c} \approx 2c_{\text{bcc}}$.

По данным дифференциального термического и дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА–ДТГ) [15,16] фазовое превращение акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ в аргентит происходит при температуре $\sim 448\text{--}453$ K. Согласно [17–20], температура T_{trans} и энтальпия ΔH_{trans} фазового превращения $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{--}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ равны $449.3\text{--}451.03$ K и $\sim 4.0 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Немногочисленные сведения о фазовом превращении акантит–аргентит были получены только на объемных (bulk) образцах крупнозернистого сульфида серебра.

В настоящей работе впервые методом высокотемпературной рентгеновской дифракции выполнено *in situ* исследование фазового превращения $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{--}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в нанокристаллическом и крупнокристаллическом порошках сульфида серебра. Впервые с помощью сканирующей электронной микроскопии удалось наблюдать, как происходит это превращение, где образуются зародыши аргентита, какова их морфология, как происходит их рост.

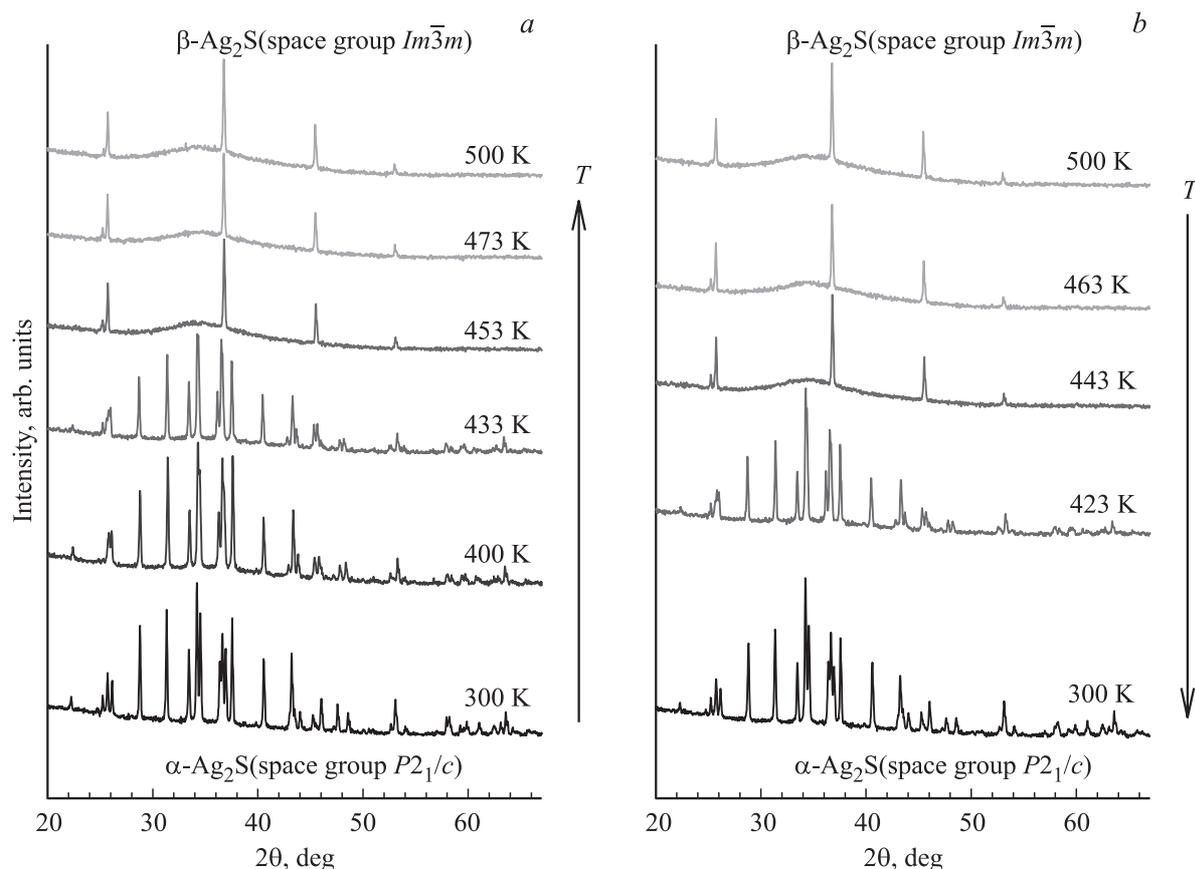


Рис. 2. Изменение рентгенограмм крупнокристаллического сульфида серебра. *a* — пошаговый нагрев от 300 до 500 К и *b* — последующее пошаговое охлаждение до 300 К.

2. Эксперимент

Нанокристаллический порошок сульфида серебра синтезировался химическим осаждением из водного раствора нитрата серебра AgNO_3 , сульфида натрия Na_2S и цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Методика синтеза описана ранее [13]. Осажденный порошок Ag_2S фильтровали и сушили при 323 К. Крупнокристаллический порошок Ag_2S получен гидротермальным синтезом в закрытом сосуде при 453 К в течение 4 h из водного раствора AgNO_3 и тиокарбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ как источника серы. Давление насыщенного пара над раствором достигало $\sim 1 \cdot 10^6$ Па.

Высокотемпературное *in situ* рентгеновское исследование выполнялось на дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical) с печью Anton Paar HTK-1200 Oven. Измерения проводились в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\text{--}67.5^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.026^\circ$ и временем сканирования 200 s в точке. Дифрактометр X'Pert PRO MPD оборудован позиционно-чувствительным быстройдействующим твердотельным секторным детектором PIXCEL, который измеряет интенсивность отражения не в отдельной точке, как обычный детектор, а в диапазоне углов 2θ шириной 3.154° . Использование этого детектора позволило существенно сокра-

тить время съемки дифрактограмм без потери качества. Синтезированные порошки сульфида серебра исследовались также на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 и STADI-P (STOE) в $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучении в интервале углов $2\theta = 20\text{--}95^\circ$ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем сканирования 10 s в точке. Определение параметров кристаллической решетки и окончательное уточнение структуры синтезированных порошков сульфида серебра проводили с помощью программного пакета X'Pert Plus [21].

Температура и энтальпия фазового перехода акантит–аргентит определялись методом ДТА–ДТГ-анализа на термоанализаторе Setaram SETSYS Evolution 1750. Измерения проводились в потоке аргона $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ в области температур 293–493 К со скоростью нагрева $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Непосредственное наблюдение фазового превращения $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ – $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в порошках сульфида серебра проводили методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе JEOL–JSM LA 6390 с анализатором JED 2300 Energy Dispersive X-ray Analyzer. Элементный состав порошков Ag_2S получали на этом же микроскопе с помощью EDX-анализа. Во всех экспериментах рабочее расстояние микроскопа составляло 10 mm, размер пятна электронного пучка был равен

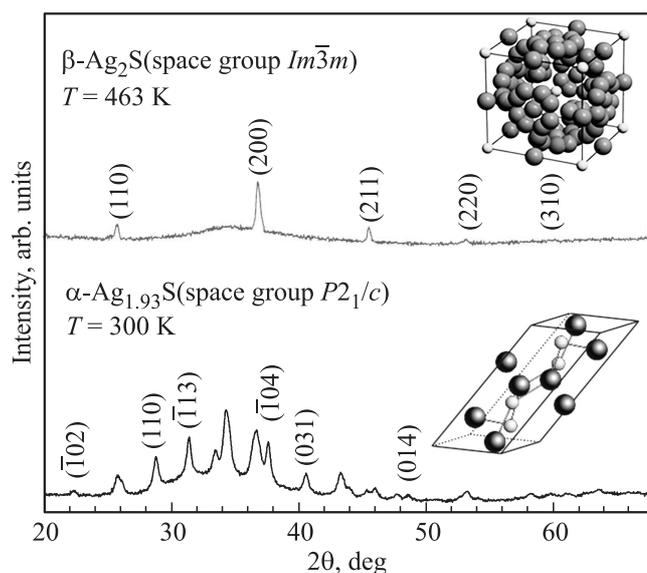


Рис. 3. Рентгенограммы нанокристаллического сульфида серебра при 300 и 463 К. На вставках показаны элементарные ячейки моноклинного акантита (внизу) и кубического аргентита (вверху).

30 или 60. Интенсивный нагрев порошков сульфида серебра в микроскопе осуществлялся при сканировании поверхности электронным пучком с увеличенным размером пятна, равным 60, и с повышенной скоростью счета $\sim 2000 \text{ imp} \cdot \text{s}^{-1}$. С учетом инструментальных параметров микроскопа и прогрева образца на глубину $\sim 400\text{--}500 \text{ nm}$ изменение температуры при радиационном нагреве составляло примерно 250–400 К, т.е. порошок сульфида серебра разогревался до температуры $\sim 550\text{--}700 \text{ K}$. Таким образом, температура нагрева порошка превышала температуру T_{trans} фазового перехода $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{--}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, равную $\sim 450 \text{ K}$.

Средний размер D частиц в синтезированных порошках сульфида серебра оценивался методом рентгеновской дифракции по уширению $\beta(2\theta)$ дифракционных отражений [22–24], по величине удельной поверхности S_{sp} , измеренной методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ), и по данным SEM.

3. Превращение акантит–аргентит

Количественное уточнение рентгенограмм исходных крупнокристаллического и нанокристаллического порошков сульфида серебра показало, что они содержат одну фазу с моноклинной (пр. гр. $P2_1/c$) структурой типа акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Крупнокристаллический сульфид серебра является стехиометрическим, что согласуется с данными [12]. Нанокристаллический сульфид серебра является нестехиометрическим и имеет состав $\sim \text{Ag}_{1.93}\text{S}$. Детальное уточнение кристаллической структуры нанокристаллического сульфида серебра описано

в работе [13]. По данным БЭТ и SEM в крупнокристаллическом порошке средний размер частиц равен $\sim 850 \text{ nm}$, а максимальный размер достигает $\sim 3\text{--}5 \mu\text{m}$.

Эволюция рентгенограмм крупно- и нанокристаллического сульфида серебра при нагреве от 300 до 500 К и последующем охлаждении до комнатной температуры показана на рис. 2 и 3.

На рис. 2 показаны рентгенограммы крупнокристаллического порошка сульфида серебра, полученные при пошаговом нагреве при температурах 300, 400, 433, 453, 473 и 500 К и при последующем пошаговом охлаждении при температурах 500, 463, 443, 423 и 300 К.

Рентгенограммы, измеренные при температурах 300, 400, 423 и 433 К, содержат набор дифракционных отражений моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$. Рентгенограммы, полученные при температурах 443, 453, 473, 500 К и выше, содержат набор дифракционных отражений кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (рис. 2). Превращение акантита $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ в аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ происходит в интервале температур 433–453 К, превращение аргентита в акантит происходит при охлаждении в температурном интервале 443–423 К.

Рентгенограммы нанокристаллического сульфида серебра $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$, измеренные при температурах 300, 400, 423 и 433 К, содержат уширенные и перекрывающиеся дифракционные отражения моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) акантита. Средний размер областей когерентного рассеяния в исходном моноклинном нанопорошке, оцененный по уширению $\beta(2\theta)$ не перекрывающихся дифракционных отражений $(\bar{1}02)$, (110) , $(\bar{1}13)$, $(\bar{1}04)$, (031) и (014) , равен $\sim 40 \text{ nm}$. Рентгенограммы нанопорошка, измеренные при температурах 453 и 463 К, содержат уширенные дифракционные отражения кубического аргентита. Нанопорошок сульфида серебра при 453 и 463 К имеет такую же кубическую (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структуру аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, как и крупнокристаллический порошок при температуре выше 443 К. На рис. 3 показаны рентгенограммы исходного нанокристаллического моноклинного (пр. гр. $P2_1/c$) сульфида серебра $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ при 300 К и нанокристаллического кубического (пр. гр. $Im\bar{3}m$) сульфида серебра при 463 К. Средний размер областей когерентного рассеяния в нанопорошке кубического сульфида серебра равен $\sim 60\text{--}70 \text{ nm}$.

Для уточнения структуры высокотемпературной фазы сульфида серебра использовалась рентгенограмма, полученная при температуре 503 К. Уточнение структуры проводилось с использованием моделей [10] и [14]. Анализ показал, что наилучшее согласие эксперимента и расчета достигается в модели [10] (рис. 4). Таким образом, сульфид серебра при 503 К содержит одну фазу с кубической (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структурой типа аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Атомы серебра в кубическом аргентите статистически размещены на позициях $6(b)$ и $48(j)$ (см. таблицу). Эта кубическая структура характерна для сульфида серебра при температуре выше температуры T_{trans} превращения акантит–аргентит.

Уточненная кристаллическая структура типа аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ крупнокристаллического кубического (пр. гр. $229 - Im\bar{3}m$ (O_h^9)) сульфида серебра при 503 К ($Z = 2$, $a = b = c = 0.4874(1)$ nm)

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты			Степень заполнения	$V_{\text{осо}} \cdot 10^{-4}$, pm^2
		x	y	z		
Ag1	6(b)	0	0.5	0.5	0.0978(7)	0.50
Ag2	48(j)	0	0.3306(5)	0.4122(7)	0.0711(0)	0.50
S	2(a)	0	0	0	1.00(0)	0.50

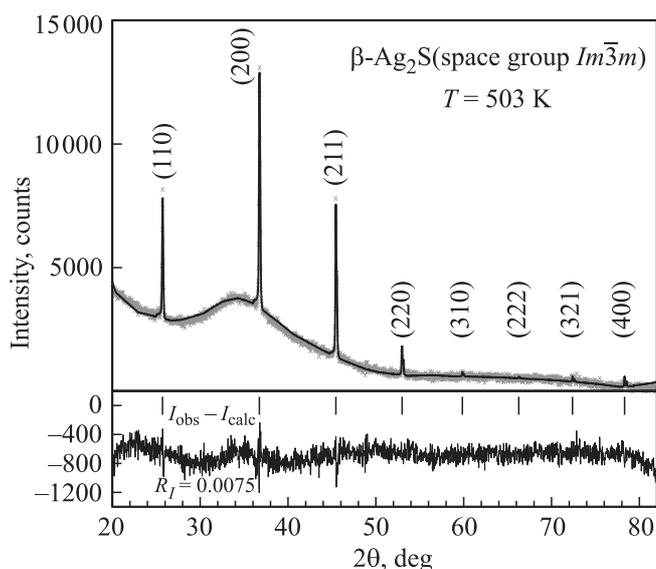


Рис. 4. Уточнение структуры крупнокристаллического сульфида серебра при температуре 503 К: экспериментальная (крестики) и расчетная (линия) рентгенограммы крупнокристаллического сульфида серебра с кубической (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структурой типа аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$. Внизу показана разность ($I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$) между экспериментальной и расчетной рентгенограммами; вертикальные штрихи соответствуют дифракционным отражениям кубического аргентита.

По результатам рентгеновских измерений можно оценить средний коэффициент линейного термического расширения акантита α_{ac} и аргентита α_{arg} . Объем моноклинной элементарной ячейки акантита при нагреве от 300 до 433 К вырос с 0.22643 до 0.22831 nm³. Усредненный по всем направлениям коэффициент α_{ac} можно найти через объемный коэффициент расширения β_{ac} как $\alpha_{\text{ac}} \cong \beta_{\text{ac}}/3 \approx 21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. По данным [19] коэффициент линейного термического расширения акантита α_{ac} равен $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Период a_{arg} элементарной ОЦК-ячейки аргентита в пределах точности измерений линейно растет от ~ 0.4858 nm при 443 К до ~ 0.4994 nm при 623 К. В соответствии с этим $a_{\text{arg}} \approx 41 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. По данным [17] период a аргентита при 462 и 773 К равен 0.4870 и 0.4926 nm, откуда средний коэффициент термического расширения аргентита

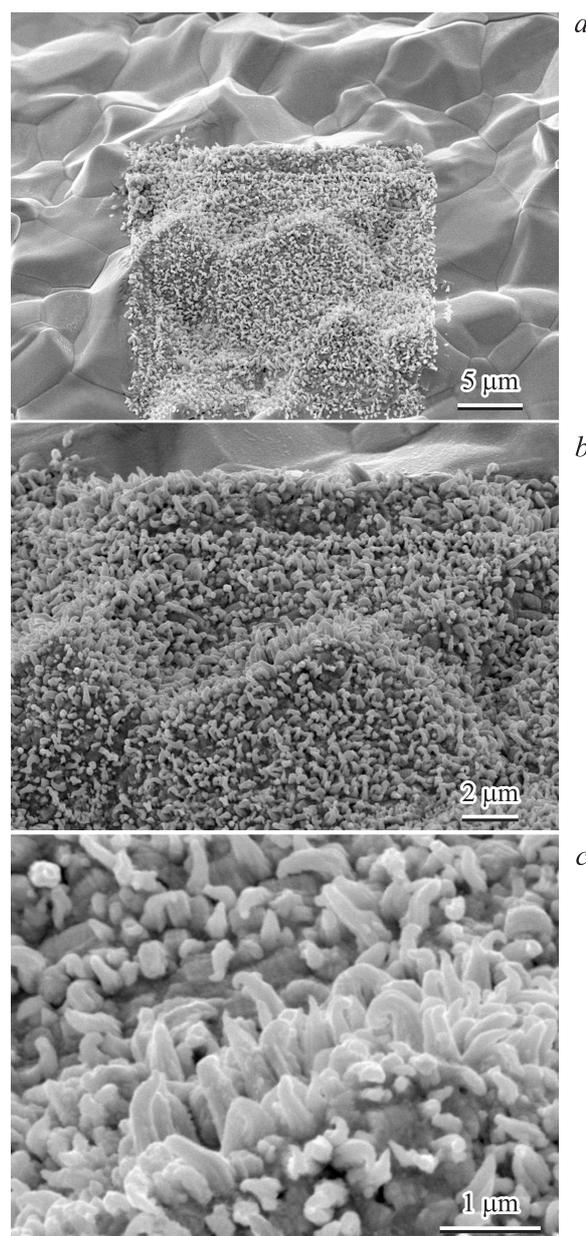


Рис. 5. Сканирующая электронная микроскопия превращения акантита в аргентит в нанокристаллическом порошке сульфида серебра. a — исходный нанопорошок с участком поверхности, нагретым электронным пучком, и появившимися зародышами частиц аргентита; b — тот же участок при большем увеличении; c — выросшие кристаллиты аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (вид сбоку).

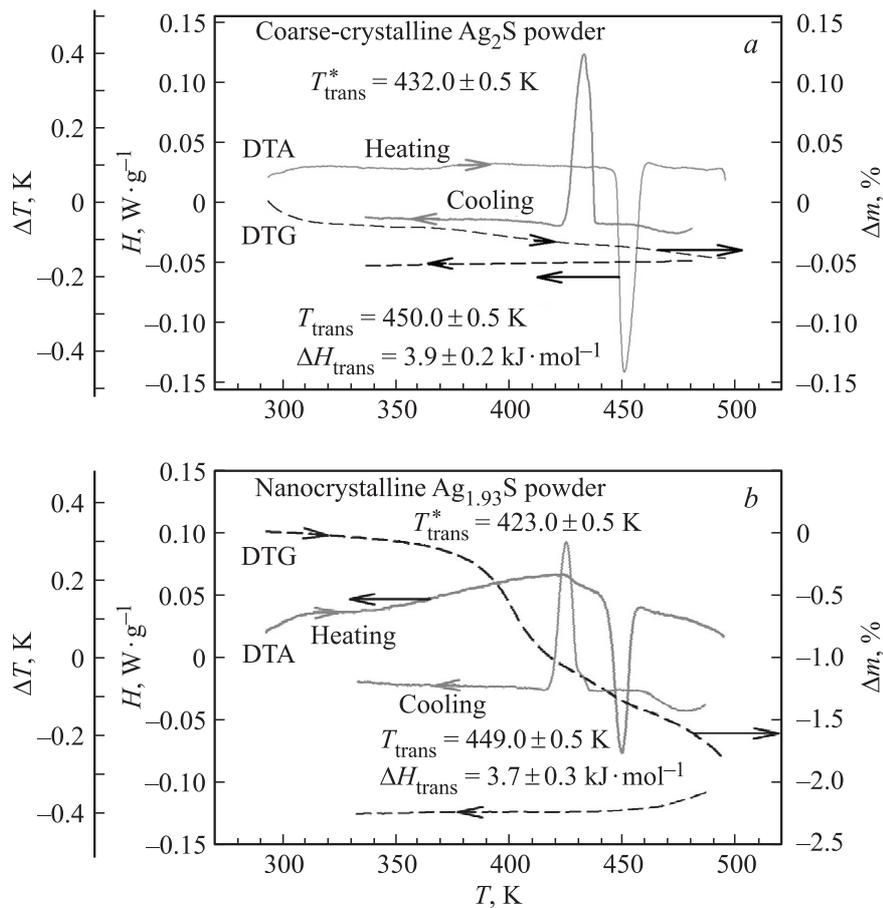


Рис. 6. ДТА- и ДТГ-кривые, измеренные при нагреве и охлаждении крупнокристаллического Ag_2S (a) и нанокристаллического $\text{Ag}_{1.93}\text{S}$ (b) порошков сульфида серебра.

равен $\sim 37 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В пределах ошибок измерения это совпадает с оцененной нами величиной α_{arg} .

Как было отмечено, температура радиационного нагрева порошка в микроскопе составляла $\sim 550\text{--}700 \text{ K}$ и превышала температуру T_{trans} фазового перехода $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}\text{--}\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, равную $\sim 450 \text{ K}$. Благодаря этому удалось непосредственно наблюдать превращение акантита в аргентит (рис. 5). Частицы нанопорошка после сушки объединились в агломераты, расположенные тесно друг к другу. На рис. 5, a, b показан участок поверхности нанопорошка после нагрева электронным пучком. Видно, что в результате нагрева на поверхности частиц акантита появились зародыши аргентита. На рис. 5, c показан тот же участок (вид сбоку) с выросшими кристаллитами аргентита. По данным EDX содержание серебра и серы в нанопорошке сульфида серебра, найденное по интегральным интенсивностям AgL- и SK-линий, составляет 86.8 ± 0.4 и $13.1 \pm 0.2 \text{ wt.}\%$. Это соответствует сульфиду, близкому к стехиометрическому составу $\sim \text{Ag}_2\text{S}$, но с небольшим недостатком серебра.

Электронная микроскопия крупнокристаллического порошка сульфида серебра показала, что в нем превращение акантита в аргентит происходит таким же путем.

Короткие пирамидальные зародыши кристаллитов аргентита, имеющие в основании толщину около $50\text{--}80 \text{ nm}$, появляются на поверхности частиц порошков сульфида серебра через $\sim 30 \text{ s}$ после начала нагрева. В результате нагрева зародыши быстро растут, приобретая форму усов и в течение $\sim 5 \text{ min}$ покрывают всю поверхность частицы акантита. За это время длина усов достигает $500\text{--}1000 \text{ nm}$ и более, тогда как толщина немного увеличивается до $100\text{--}150 \text{ nm}$. Рост частиц аргентита заканчивается, когда в поверхностном слое не остается низкотемпературного акантита, а интенсивность потока электронов оказывается недостаточной для нагрева более толстого слоя акантита до температуры перехода $\sim 450 \text{ K}$.

Для уточнения температуры фазового превращения порошки сульфида серебра исследовались методом ДТА–ДТГ как при нагреве, так и при охлаждении (рис. 6). При нагреве на кривых ДТА наблюдается один эндотермический пик при температуре $\sim 449\text{--}450 \text{ K}$, соответствующий фазовому переходу $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (акантит)– $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ (аргентит). При охлаждении от 500 K до комнатной температуры на зависимостях ДТА наблюдается экзотермический пик, соот-

ветствующий фазовому переходу аргентита в акантит и смещенный в область пониженных температур на ~ 20 К. Наличие температурного гистерезиса T_{trans} свидетельствует о первом роде обратимого превращения акантит–аргентит. Найденная энтальпия фазового превращения равна $\sim 3.7\text{--}3.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Это очень близко к величине $\Delta H_{\text{trans}} = 4.0 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, определенной в работах [17–20].

ДТГ-измерения были проведены для обнаружения химически адсорбированных примесей. Изменение массы крупнокристаллического порошка пренебрежимо мало и находится в пределах ошибки измерений (рис. 6, *a*). Наблюдаемое небольшое уменьшение массы нанокристаллического порошка на $\sim 2 \text{ wt.}\%$ (рис. 6, *b*) происходит из-за испарения воды, адсорбированной поверхностью нанопорошка.

4. Заключение

Методами высокотемпературной рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии проведено *in situ* исследование фазового превращения акантит $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ –аргентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ в нанокристаллическом и крупнокристаллическом порошках сульфида серебра. По рентгеновским данным температура превращения лежит между 443 и 453 К. В элементарной ячейке нано- и крупнокристаллического сульфида серебра с кубической структурой аргентита четыре атома Ag статистически размещены на позициях 6(*b*) и 48(*j*) с вероятностями ~ 0.098 и ~ 0.071 . Электронная микроскопия показала, что зародыши аргентита образуются на поверхности частиц акантита, в процессе роста приобретают форму усов и в течение $\sim 5 \text{ min}$ покрывают всю поверхность частицы акантита. По данным ДТА превращение акантит–аргентит происходит при температуре $\sim 449\text{--}450$ К, энтальпия фазового превращения равна $\sim 3.7\text{--}3.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Авторы благодарят Р.Ф. Самигуллину за помощь в ДТА-исследовании.

Список литературы

- [1] C.D. Lokhande, S.H. Pawar. Phys. Status Solidi A **111**, 1, 17 (1989).
- [2] H. Meherzi-Maghraoui, M. Dachraoui, S. Belgacem, K.D. Buhre, R. Kunst, P. Cowache, D. Lincot. Thin Solid Films **288** 1–2, 217 (1996).
- [3] T.B. Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, J.C. Bernede. Synth. Met. **151** 3, 225 (2005).
- [4] D. Karashanova, D. Nihtianova, K. Starbova, N. Starbov. Solid State Ionics **171**, 3–4, 269 (2004).
- [5] M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, E.M. Ibrahim, S. Abd-El-Rahman. Vacuum **72** 4, 453 (2004).
- [6] V.B. Prabhune, N.S. Shinde, V.J. Fulari. Appl. Surf. Sci. **255** 5, 1819 (2008).
- [7] R.S. Sharma, Y.A. Chang. Bull. Alloy Phase Diagrams **7** 3, 263 (1986).
- [8] R. Sadanaga, S. Sueno. Mineral. J. Jpn. **5** 2, 124 (1967).
- [9] A.J. Frueh. Ztschr. Kristallogr. **110** 1, 136 (1958).
- [10] T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, S. Zdziszynski. Powder Diffraction **26** 2, 110 (2011).
- [11] B. Kim, C.-S. Park, M. Murayama, M.F. Hochella. Environ. Sci. Technol. **44** 19, 7509 (2010).
- [12] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Superlattice. Microstruct. **83**, 35 (2015).
- [13] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Chem. Chem. Phys. **17** 19, 12466 (2015).
- [14] R.J. Cava, F. Reidinger, B.J. Wuensch. J. Solid State Chem. **31** 1, 69 (1980).
- [15] G.A. Martínez-Castañón, M.G. Sánchez-Loredo, H.J. Dorantes, J.R. Martínez-Mendoza, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz. Mater. Lett. **59** 4, 529–534 (2005).
- [16] J. Jang, K. Cho, S.H. Lee, S. Kim. Mater. Lett. **62** 8–9, 1438 (2008).
- [17] C.M. Perrott, N.H. Fletcher. J. Chem. Phys. **50** 6, 2344 (1969).
- [18] W.T. Thompson, S.N. Flengas. Can. J. Chem. **49** 9, 1550 (1971).
- [19] H. Okazaki, A. Takano. Z. Naturforsch. A **40** 10, 986 (1985).
- [20] F. Grønvold, E.F. Westrum. J. Chem. Therm. **18** 4, 381 (1986).
- [21] X'Pert Plus. Version 1.0. Program for Crystallography and Rietveld Analysis. Philips Analytical B. V. Koninklijke Philips Electronics N. V. (1999).
- [22] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Nanocrystalline Materials. Cambridge International Science Publ., Cambridge (2004). 351 p.
- [23] А.И. Гусев, А.С. Курлов. Металлофизика, новейшие технологии **30** 5, 679 (2008).
- [24] S.I. Sadovnikov, A.I. Gusev. J. Alloys Comp. **586**, 105 (2014).